

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-3698

(43)公開日 平成11年(1999) 1月6日

(51)Int.Cl.<sup>9</sup>  
H 0 1 M 4/02  
4/58  
10/40

識別記号

F I  
H 0 1 M 4/02 C  
4/58  
10/40 Z

審査請求 未請求 請求項の数5 F D (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平9-171126

(22)出願日 平成9年(1997)6月11日

(71)出願人 000004282  
日本電池株式会社  
京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町  
1番地  
(72)発明者 岩田 幹夫  
京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町  
1番地 日本電池株式会社内  
(72)発明者 増田 英樹  
京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町  
1番地 日本電池株式会社内  
(74)代理人 弁理士 矢野 正行

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウムイオン二次電池

(57)【要約】

【課題】 3種の複合酸化物を混合使用することにより、リチウムマンガン複合酸化物を基本とする安価かつ高容量でサイクル特性の優れた正極活物質を備える電池を提供する。

【解決手段】 リチウム化合物を活物質とする正極を備えたリチウムイオン電池において、活物質が、リチウムニッケル複合酸化物、リチウムコバルト複合酸化物及びリチウムマンガン複合酸化物の3種混合物からなることを特徴とする。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】リチウム化合物を活性物質とする正極を備えたリチウムイオン電池において、活性物質が、リチウムニッケル複合酸化物、リチウムコバルト複合酸化物及びリチウムマンガン複合酸化物の 3 種混合物からなることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【請求項 2】3 種混合物中のリチウムマンガン複合酸化物の含有量が 25%以上である請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 3】3 種混合物中のリチウムニッケル複合酸化物とリチウムコバルト複合酸化物との合計含有量が 20 重量%以上である請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 4】3 種混合物中のリチウムコバルト複合酸化物の含有量が 10 重量%以上である請求項 3 に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 5】リチウムマンガン複合酸化物の平均粒径を  $d_m$ 、リチウムニッケル複合酸化物及びリチウムコバルト複合酸化物の各平均粒径のうち  $d_m$  に近い方の平均粒径を  $d_{nc}$  とするとき、 $d_m$  と  $d_{nc}$  との差が  $0.5 \mu m$  以上である請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、リチウム化合物を活性物質とする正極を備えたリチウムイオン二次電池に属する。

## 【0002】

【従来の技術】リチウムイオンを炭素などのホスト物質（ここでホスト物質とは、リチウムイオンを吸蔵及び放出できる物質をいう。）に吸蔵させたインターカレーション化合物を負極材料とするリチウムイオン電池は、高エネルギー密度を有し、且つ軽量であるうえ、金属リチウムを使用していないので安全性が高い。従って、携帯用無線電話、携帯用パソコン、携帯用ビデオカメラ等の小型携帯電子機器用の電源として広範な利用が期待されている。

【0003】リチウムイオン電池は、上記ホスト物質を含む負極合剤を負極集電体に保持してなる負極板と、リチウムコバルト複合酸化物やリチウムニッケル複合酸化物のようにリチウムイオンと可逆的に電気化学反応をする正極活性物質を含む正極合剤を正極集電体に保持してなる正極板と、電解質を保持するとともに負極板と正極板との間に介在して両極の短絡を防止するセパレータとを備えている。電解質は通常  $LiClO_4$ 、 $LiPF_6$  等のリチウム塩を溶解した非プロトン性の有機溶媒からなるが、固体電解質でも良い。ただし、電解質が固体の場合はセパレータは必須でない。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】正極活性物質としては、

2

上記のリチウムコバルト複合酸化物及びリチウムニッケル複合酸化物の他に、リチウムマンガン複合酸化物も知られている。このうちリチウムコバルト複合酸化物は、安定した放電電圧で高い放電容量を得ることができるうえに、放電により電子伝導性が発現する（ $LiCoO_2$  の導電率は  $10^{-2} S/cm$ ）ため導電助剤は 3%以下で十分性能を発揮するが、高価である。リチウムニッケル複合酸化物は、放電容量が最も大きい、放電に伴って電圧が低下するので、大電流性能に劣る。

【0005】この点、リチウムマンガン複合酸化物は、安価で、高温でも分解し難く安全である。従って、電気自動車などの 10 Ah 以上の容量が必要とされる電池に有利である。しかし、リチウムマンガン複合酸化物は、電子伝導性がリチウムコバルト複合酸化物のそれより 2 桁以上低いので導電助剤としての炭素などを 5%以上（通常は 10%）添加しなければならず、その結果、エネルギー密度が低い。放電容量が小さい、特に大電流での放電容量が小さい等の欠点を有し、また充放電時の膨張収縮による導電マトリックスの崩壊による抵抗増により、サイクル特性の劣化が大きい。等の多くの課題を有する。

【0006】それ故、この発明の目的は、3 種の複合酸化物を混合使用することにより、リチウムマンガン複合酸化物を基本とする安価かつ高容量でサイクル特性の優れた正極活性物質を備える電池を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、この発明のリチウムイオン二次電池は、正極活性物質が、リチウムニッケル複合酸化物、リチウムコバルト複合酸化物及びリチウムマンガン複合酸化物の 3 種混合物からなることを特徴とする。

【0008】この特徴を有することにより、リチウムコバルト複合酸化物の高容量と電子伝導性、リチウムニッケル複合酸化物の高容量、リチウムマンガン複合酸化物の低価格と導電助剤量の低減化が発現し、容量、サイクル、価格の全ての面でバランスのとれた正極を得ることができる。

【0009】3 種混合物中のリチウムマンガン複合酸化物の含有量が 25 重量%未満であると実電池においてリチウムマンガン複合酸化物の安全性が発揮され難くなるので、25 重量%以上が好ましい。また、リチウムニッケル複合酸化物とリチウムコバルト複合酸化物との合計含有量は 20 重量%以上が好ましい。これ以上であるとき、特に大電流放電容量が高くなるからである。

【0010】更にリチウムマンガン複合酸化物の平均粒径を  $d_m$ 、リチウムニッケル複合酸化物及びリチウムコバルト複合酸化物の各平均粒径のうち  $d_m$  に近い方の平均粒径を  $d_{nc}$  とするとき、 $d_m$  と  $d_{nc}$  との差が  $0.5 \mu m$  以上であると好ましい。粒径に差をつけることにより、最密に充填され、その結果結着剤を減らすことが

できるからである。

# 【0011】

## 【実施例】

〔実施例1〕これは、本発明のピーカー試験での実施例である。平均粒径 $1\mu\text{m}$ の市販の $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、同 $1.5\mu\text{m}$ の市販の $\text{LiCoO}_2$ 及び同 $0.7\mu\text{m}$ の市販の $\text{LiNiO}_2$ を表1に示す割合で混合し、混合物91重量部に結着剤であるポリフッ化ビニリデン6重量部と導電剤であるアセチレンブラック3重量部を混合してN-メチル-2-ピロリドンに適宜加えペースト状に調整した後、その合剤を厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔の両面に塗布し、乾燥し加圧することによって、正極板を作成した。

【0012】この正極板をLi金属からなる負極板とともに、 $\text{LiClO}_4$ を $1\text{mol/l}$ 含むエチレンカーボ \*

\*ネート：ジエチルカーボネート=1：1（体積比）の混合液からなる電解液に浸けた。

【0013】正極板に $1\text{mA}$ で終止電圧 $4.1\text{V}$ までの定電流充電した後、 $1\text{mA}$ （放電率 $0.2\text{C}$ ）、 $5\text{mA}$ （同 $1\text{C}$ ）又は $10\text{mA}$ （同 $2\text{C}$ ）の定電流で終止電圧 $3.0\text{V}$ まで放電した。そのときの放電容量を表1に併記するとともに図1に打点した。図1で縦軸が放電容量、横軸が上記混合物中の $\text{LiCoO}_2$ 及び $\text{LiNiO}_2$ の合計重量比を示す。また、表1でNi欄、Co欄、（Ni+Co）欄及びMn欄は、各々 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 、（ $\text{LiNiO}_2+\text{LiCoO}_2$ ）及び $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の重量比を示す。

# 【0014】

## 【表1】

Ni	Co	Ni+Co	Mn	放電容量（終止電圧 $3.0\text{V}$ ）		
				0.2C	1C	2C
0	0	0	1	120	106	90
0.1	0	0.1	0.9	126	115	94.5
0.1	0.1	0.2	0.8	128.5	115.6	96.54
0.1	0.2	0.3	0.7	131.5	119.7	101.84
0.2	0.1	0.3	0.7	134	121.1	97.78
0.1	0.3	0.4	0.6	134.5	123.8	107.14
0.2	0.2	0.4	0.6	137	125.2	103.08
0.3	0.1	0.4	0.6	139.5	126.6	99.02
0.1	0.4	0.5	0.5	137.5	127.9	112.44
0.2	0.3	0.5	0.5	140	129.3	108.38
0.3	0.2	0.5	0.5	142.5	130.7	104.32
0.4	0.1	0.5	0.5	145	132.2	100.26
0.1	0.5	0.6	0.4	140.5	132	117.74
0.2	0.4	0.6	0.4	143	133.4	113.68
0.3	0.3	0.6	0.4	142.5	134.8	109.62
0.4	0.2	0.6	0.4	148	136.2	105.56
0.5	0.1	0.6	0.4	150.5	137.6	101.5
0.1	0.6	0.7	0.3	143.5	136.1	123.04
0.2	0.5	0.7	0.3	146	137.5	118.98
0.3	0.4	0.7	0.3	148.5	138.9	114.92
0.4	0.3	0.7	0.3	151	140.3	110.86
0.5	0.2	0.7	0.3	153.5	141.7	106.8
0.6	0.1	0.7	0.3	156	143.1	102.74
0.7	0.1	0.8	0.2	161.5	148.6	103.98
0.8	0.1	0.9	0.1	167	154.1	105.22
0	1	1	0	150	147	143
1	0	1	0	175	161	102.4

図1に見られるように、 $\text{LiCoO}_2$ 及び $\text{LiNiO}_2$ の合計含有量が40重量%以上で放電容量が高くなった。特に $\text{LiCoO}_2$ の含有量が20重量%以上で放電率2Cの高率放電特性が良かった。

【0015】〔実施例2〕これは、本発明の実電池での実施例である。正極板は、実施例1で作成したものを使用した。負極板4は、厚さ $20\mu\text{m}$ の銅箔からなる集電

体の両面に、ホスト物質としてのグラファイト（黒鉛）86部と結着剤としてのポリフッ化ビニリデン14部とを混合しペースト状に調製した合剤を塗布し、乾燥し加圧することによって製作された。

【0016】セパレータは、ポリエチレン微多孔膜である。また、電解液は、 $\text{LiPF}_6$ を $1\text{mol/l}$ 含むエチレンカーボネート：ジエチルカーボネート=1：1

(体積比)の混合液である。

【0017】電池要素の各々の寸法は、正極板が厚さ200 $\mu$ m、幅175mmで、セパレータが厚さ35 $\mu$ m、幅200mmで、負極板が厚さ150 $\mu$ m、幅180mmとなっており、順に重ね合わせてポリエチレンの巻芯を中心として、その周囲に長円渦状に巻いた後、電池ケースに収納した。電池ケースは、直径66mm、高さ220mmの円筒形で、材質はステンレス304である。電池ケースの蓋上部には電解液注入用の孔が、底部には安全弁が各々設けられている。電池の側面から釘を\*10

\*貫通させたところ、正極活物質中の $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 含有量が20重量%以下の電池で安全弁が作動した。30重量%以上のものは作動しなかった。

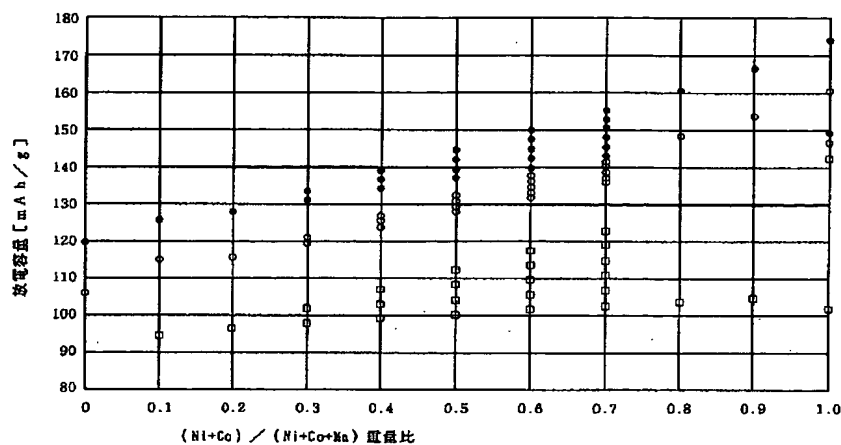
【0018】

【発明の効果】安価で安全で高率放電容量の高い電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】  $\text{LiCoO}_2$ 及び $\text{LiNiO}_2$ の合計含有量と放電容量との関係を測定したグラフである。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 福永 孝夫

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町  
1番地 日本電池株式会社内

※(72)発明者 水谷 実

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町  
1番地 日本電池株式会社内